

**FORMATION OF BARRIER METAL LAYER IN SEMICONDUCTOR DEVICE**

Patent Number: JP7066143

Publication date: 1995-03-10

Inventor(s): SATO JUNICHI

Applicant(s): SONY CORP

Requested Patent: ☐ JP7066143

Application Number: JP19930232365 19930825

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/205; G01R33/64; H01L21/285; H01L21/3065; H01L21/3205; H01L21/768

EC Classification:

Equivalents: JP3225706B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To provide a method for forming a barrier metal layer having low contact resistance and excellent in coverage and intimate contact with an insulation layer at a higher grow rate as compared with conventional technology.

**CONSTITUTION:**When a barrier metal layer composing the wiring in a semiconductor device is formed, the lower layer 20A of a first barrier metal layer is formed by CVD using first material gas containing a metal element composing the barrier metal layer. Subsequently, the upper layer 20B of first barrier metal layer is formed by CVD using the first material gas and a second material gas containing an element reacting on the metal element to produce a compound while increasing the volumetric ratio of the second material gas to the first material gas from zero to a predetermined value. A second barrier metal layer 22 is then formed on the first barrier metal layer by CVD while increasing the volumetric ratio above the predetermined value.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-66143

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int. Cl. °

識別記号

F I

H01L 21/205

G01R 33/64

H01L 21/285

301

R 7376-4M

G01N 24/14

H01L 21/302

H

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-232365

(22) 出願日

平成5年(1993)8月25日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 佐藤 淳一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山本 孝久

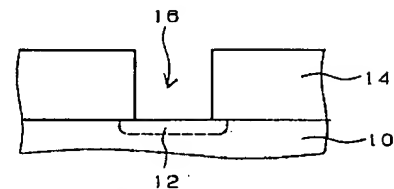
(54) 【発明の名称】 半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法

(57) 【要約】

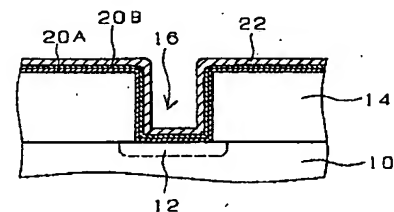
【目的】 カバレッジに優れ、従来よりも早い成長速度で形成することができ、しかも絶縁層との密着性に優れ、コンタクト抵抗の低いバリアメタル層の形成方法を提供する。

【構成】 半導体装置における配線を構成するバリアメタル層の形成方法は、(イ) バリアメタル層を構成する金属元素を含有する第1の原料ガスを用いて第1のバリアメタル層の下層20AをCVD法にて形成し、引き続き、この金属元素と化合物を生成し得る元素を含有する第2の原料ガス及び第1の原料ガスを用い、且つ、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を0から所定の割合まで増加させながら、第1のバリアメタル層の上層20BをCVD法にて形成し、次いで、(ロ) 第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を、前記所定の割合よりも増加させた状態で、第2のバリアメタル層22を第1のバリアメタル層上にCVD法にて形成する。

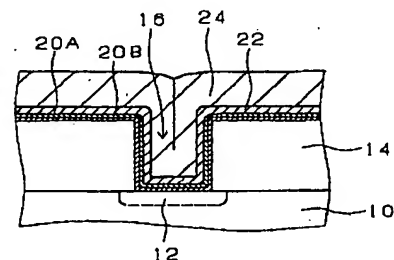
(A)



(B)



(C)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体装置における配線を構成する第1及び第2のバリアメタル層から成るバリアメタル層の形成方法であって、

(イ)バリアメタル層を構成する金属元素を含有する第1の原料ガスを用いて第1のバリアメタル層の下層を化学的気相成長法にて形成し、引き続き、該金属元素と化合物を生成し得る元素を含有する第2の原料ガス及び第1の原料ガスを用い、且つ、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を0から所定の割合まで増加させながら、第1のバリアメタル層の上層を化学的気相成長法にて形成し、次いで、

(ロ)第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を、前記所定の割合よりも増加させた状態で、第2のバリアメタル層を第1のバリアメタル層上に化学的気相成長法にて形成することを特徴とする半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項2】前記金属元素は、チタン、ハフニウム、又はジルコニウムであることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項3】前記第2の原料ガスは窒素ガスであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項4】前記(ロ)の工程において、酸素ガスを更に用いることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項5】前記(ロ)の工程において、前記金属元素と化合物を生成する元素を含有する第3の原料ガスを更に用いることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項6】前記第3の原料ガスには、炭素又はホウ素が含まれることを特徴とする請求項5に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項7】前記(ロ)の工程において、酸素ガスを更に用いることを特徴とする請求項6に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

【請求項8】第1及び第2のバリアメタル層の形成を電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法にて行うことを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法、より詳しくは化学的気相成長法にて形成されるバリアメタル層の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置には多数のスルーホールあるいはビヤホール（以下、これらを総称して接続孔ともい

う）が形成されている。通常、この接続孔は、半導体基板に形成された不純物拡散領域上や各種電極上に絶縁層を形成し、あるいは半導体基板に設けられそして下層配線層が形成された下層絶縁層上に絶縁層を形成し、かかる絶縁層に開口部を設けた後、開口部に金属配線材料を埋め込むことによって形成される。半導体装置の高集積化に伴い、半導体製造プロセスの寸法ルールも微細化しつつあり、高いアスペクト比を有する開口部を金属配線材料で埋め込む技術が重要な課題となっている。尚、不純物拡散領域や各種電極が形成された半導体基板、あるいは下層配線層が形成された下層絶縁層を、以下、総称して基体とも呼ぶ。

【0003】開口部を金属配線材料で埋め込む方法として、一般には、純アルミニウムあるいはアルミニウム合金（以下、A1系合金ともいう）を用いたスパッタ法が採用されている。然るに、このスパッタ法においては、開口部のアスペクト比が高くなるに従い、A1系合金から成るスパッタ粒子が所謂シャドウイング効果によって開口部底部あるいはその近傍の開口部側壁に堆積し難くなる。ここで、シャドウイング効果とは、A1系合金から成るスパッタ粒子が開口部の側壁あるいは底部に形成される光学的に影の部分には堆積され難い現象を指す。その結果、開口部底部あるいはその近傍の開口部側壁におけるA1系合金のステップカバレッジが悪くなり、かかる部分で断線不良が発生し易くなるという問題がある。

【0004】このような問題を解決する手段として、所謂ブランケットCVD法、高温アルミニウムスパッタ法あるいはアルミニウムリフロー法が注目されている。

【0005】ブランケットCVD法においては、図4に半導体素子の模式的な一部断面図を示すように、基体100上に形成された絶縁層104の上及びかかる絶縁層104に形成された開口部106内に、例えばタングステン層114を化学的気相成長法（CVD法）にて堆積させる（図4の（A）参照）。その後、絶縁層上104に形成されたタングステン層114をエッチバックして除去する。これによって、開口部106内にタングステンから成るメタルプラグ116が形成された接続孔を完成させる（図4の（B）参照）。尚、このような方法を、以下、タングステンブランケットCVD法と呼ぶ。尚、図4において、102は半導体基板に形成された不純物拡散領域である。

【0006】タングステンブランケットCVD法でタングステン層を形成する場合、タングステン層の下に、例えば下からTi層110/TiN層112の2層構造のバリアメタル層を形成する必要がある。タングステンブランケットCVD法で形成されるタングステン層は、ステップカバレッジには優れるものの、異種材料層の界面における内部応力の差に起因して、絶縁層104に対する密着性が乏しい。それ故、密着性改善のためにTiN

10

20

30

40

50

層 1 1 2 を形成する。また、TiN 層 1 1 2 と不純物拡散領域 1 0 2 との間の抵抗を低減させる目的で Ti 層 1 1 0 を形成する。これらの Ti 層 1 1 0 及び TiN 層 1 1 2 は、通常、例えばバイアスパッタ法にて形成される。

【0007】高温アルミニウムスパッタ法においては、図 5 に半導体素子の模式的な一部断面図を示すように、基体 1 0 0 の上に形成された絶縁層 1 0 4 上及びかかる絶縁層 1 0 4 に形成された開口部 1 0 6 内に、基体 1 0 0 を高温（例えば 5 0 0 ° C 程度）に加熱した状態で、Al 系合金層 1 2 4 をスパッタ法にて形成し、併せて、絶縁層 1 0 4 上に Al 系合金から成る上層配線層 1 2 6 を形成する。基体 1 0 0 が高温に加熱されているため、絶縁層 1 0 4 上に堆積した Al 系合金は流動状態となり開口部 1 0 6 内に流入する。これによって、開口部 1 0 6 内は Al 系合金で確実に埋め込まれ、接続孔が形成される。尚、図 5 中、1 0 2 は不純物拡散領域である。半導体基板等にバイアス電圧を印加しながら高温スパッタを行う高温バイアスパッタ法も、本明細書における高温アルミニウムスパッタ法に包含される。これらを総称して単に高温アルミニウムスパッタ法ともいう。

【0008】また、アルミニウムリフロー法においては、基体を約 1 5 0 ° C に加熱した状態で、開口部内を含む絶縁層上にスパッタ法にて Al 系合金を堆積させる。その後、基体を高温（例えば 5 0 0 ° C 程度）に加熱して、絶縁層上に堆積した Al 系合金を流動状態として開口部内に流入させて、開口部を Al 系合金で埋め込み、接続孔を形成する。併せて、絶縁層上の Al 系合金が平坦化されて上層配線層が形成される。

【0009】これらの高温アルミニウムスパッタ法やアルミニウムリフロー法においては、開口部 1 0 6 内の Al 系合金が不純物拡散領域 1 0 2 に突き抜けることを防止するために、Al 系合金をスパッタ法にて堆積させる前に、少なくとも開口部 1 0 6 内にバリアメタル層 1 2 0、1 2 2 を形成する必要がある。また、Al 系合金から成る下層配線層に対して接続孔を設ける場合、基体が高温に加熱される結果、Al 系合金で埋め込まれた開口部内に下層配線層中の Al 系合金が吸上げられ、下層配線層にボイドが発生することがある。これを防止するために、Al 系合金をスパッタ法にて堆積させる前に、少なくとも開口部 1 0 6 内にバリアメタル層を形成する必要がある。これらのバリアメタル層 1 2 0、1 2 2 は、例えば下から Ti 層 1 2 0 / TiN 層 1 2 2 の 2 層構造を有する。TiN 層 1 2 2 は、Al 系合金の突き抜けや吸上げを効果的に防止する。TiN 層 1 2 2 と不純物拡散領域 1 0 2 等との間の抵抗を低減させる目的で、Ti 層 1 2 0 を形成する。

【0010】以上のように、これらの接続孔の形成方法においては、いずれの場合も、Ti 層 / TiN 層等から構成されたバリアメタル層を必要とする。しかしなが

ら、開口部が高いアスペクト比を有するようになるに従い、高いバリア性及び優れたステップカバレッジを有するバリアメタル層をスパッタ法にて形成することは困難になりつつある。そのため、ステップカバレッジに優れた電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD 法（ECR プラズマ CVD 法）にて、Ti 層 / TiN 層から成るバリアメタル層を連続して形成する方法が検討されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 ECR プラズマ CVD 装置を用いて Ti 層 / TiN 層から成るバリアメタル層を ECR プラズマ CVD 法にて形成する場合、Ti 層の成長速度は約 2 nm / 分であり、TiN 層の成長速度と比較して Ti 層の成長速度が約 1 / 1 0 程度と著しく遅い。そのため、Ti 層 / TiN 層から成るバリアメタル層の形成に長時間を要するという問題がある。

【0012】微量の窒素を添加しながら、ECR プラズマ CVD 法で Ti リッチな TiN 層を形成する方法が、第 4 0 回応用物理学会関係連合講演会予稿集 3 1 p - Z Y - 1 6 （第 7 8 5 頁）から公知である。このような方法によって、Ti リッチな TiN 層を、Ti 層よりも早い成長速度で形成することができ、しかも、化学量論的組成（Ti : N = 1 : 1）の TiN よりも低いコンタクト抵抗が得られると報告されている。しかしながら、Ti リッチな TiN 層を絶縁層上に形成した場合、TiN の有する内部応力が大きいため、絶縁層に対する TiN 層の密着性が乏しいという問題を有する。

【0013】従って、本発明の目的は、カバレッジに優れ、従来よりも早い成長速度で形成することができ、しかも絶縁層との密着性に優れ、コンタクト抵抗の低いバリアメタル層の形成方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明の半導体装置におけるバリアメタル層の形成方法は、半導体装置における配線を構成する第 1 及び第 2 のバリアメタル層から成るバリアメタル層の形成方法であって、（イ）バリアメタル層を構成する金属元素を含有する第 1 の原料ガスを用いて第 1 のバリアメタル層の下層を化学的気相成長法にて形成し、引き続き、この金属元素と化合物を生成し得る元素を含有する第 2 の原料ガス及び第 1 の原料ガスを用い、且つ、第 2 の原料ガス量 / 第 1 の原料ガス量の割合を 0 から所定の割合まで増加させながら、第 1 のバリアメタル層の上層を化学的気相成長法（CVD 法）にて形成し、次いで、（ロ）第 2 の原料ガス量 / 第 1 の原料ガス量の割合を、前記所定の割合よりも増加させた状態で、第 2 のバリアメタル層を第 1 のバリアメタル層上に化学的気相成長法（CVD 法）にて形成することを特徴とする。

【0015】 CVD 法にて第 1 のバリアメタル層を形成する際、第 2 の原料ガス量 / 第 1 の原料ガス量の割合の変化量は一定であってもよいし、かかる割合を段階的に

変化させてもよい。

【0016】本発明のバリアメタル層の形成方法においては、金属元素は、チタン、ハフニウム、又はジルコニウムであることが望ましい。更に、前記第2の原料ガスは窒素ガスであることが望ましい。

【0017】本発明のバリアメタル層の形成方法においては、前記(ロ)の工程において、酸素ガスを更に用いることができる。

【0018】あるいは又、前記(ロ)の工程において、金属元素と化合物を生成する元素を含有する第3の原料ガスを更に用いることができる。この場合、第3の原料ガスには、炭素又はホウ素を含ませ得る。更に、前記(ロ)の工程において、酸素ガスを更に用いることができる。

【0019】本発明のバリアメタル層の形成方法においては、第1及び第2のバリアメタル層の形成を電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法(E CRプラズマCVD法)にて行うことが好ましい。

【0020】

【作用】本発明においては化学的気相成長法によって第1及び第2のバリアメタル層を形成するので、バリアメタル層のカバレッジに優れる。また、第1のバリアメタル層を下層及び上層に分けて形成するので、下層を構成する金属元素のみから第1のバリアメタル層を形成するよりも早い成長速度で第1のバリアメタル層を形成することができる。しかも、金属元素のみから下層が構成されているので、絶縁層に対する第1のバリアメタル層の密着性に優れ、しかも、低いコンタクト抵抗を得ることができる。更には、第2のバリアメタル層が形成されているので、バリア性に優れる。

【0021】

【実施例】以下、図面を参照して、実施例に基づき本発明を説明する。

【0022】(実施例1) 実施例1は、本発明のバリアメタル層の形成方法を、ブランケットタングステンCVD法でコンタクトホールを形成する場合に適用した例である。図2に示すように、実施例1におけるバリアメタル層は、第1のバリアメタル層20A、20B、及び第2のバリアメタル層22から成る。

【0023】第1のバリアメタル層は、下層20A及び上層20Bから構成されている。下層20Aは、金属(実施例1においてはチタン、Ti)から成る。また、上層20Bは、下層と同様に金属(実施例1においてはチタン、Ti)から成り、Tiと化合物を形成する元素である窒素(N)を含んでいる。

【0024】第2のバリアメタル層22は、第1のバリアメタル層を構成する金属(Ti)を含有する金属化合物(実施例1においてはTiN)から成る。

【0025】図2中、10は半導体基板から成る基体、12は基体に形成された不純物拡散領域、14はSiO<sub>2</sub>

から成る絶縁層、24はタングステンから成る金属配線材料層、26はタングステンから成るメタルプラグ、28は上層配線層である。実施例1においては、金属配線材料層24はタングステンプランケットCVD法にて形成する。

【0026】先ず、本発明のバリアメタル層の形成方法の実施に適したE CRプラズマCVD装置の概要を、図3を参照して説明する。E CRプラズマCVD装置は、成膜チャンバ50及びプラズマチャンバ60から成る。成膜チャンバ50内には、半導体基板100を載置するためのサセプタ52が配置されている。サセプタ52の下にはランプ加熱手段54が配置されている。半導体基板100をランプ加熱手段54によって加熱することができる。

【0027】プラズマチャンバ60は成膜チャンバ50の上部と連通している。プラズマチャンバ60の上部にはマイクロ波導入窓62が設けられ、マイクロ波導入窓62の上部には、2.45GHzのマイクロ波を導入するためのレクタングュラーウエイブガイド66が設けられている。プラズマチャンバ60の周囲には磁気コイル64が配設されている。RFパワーがRF電源68からマイクロ波導入窓62に加えられる。プラズマチャンバ60には、ガス導入口80からアルゴンガス及びN<sub>2</sub>Oガスが供給される。これらのガスはマイクロ波導入窓62のクリーニングを行うために導入される。

【0028】第1の原料ガス供給部から、マスフローコントローラ及び第1のガス導入部70を通して、第1の原料ガスが成膜チャンバ50に供給される。同様に、第2、第3の原料ガス供給部から、マスフローコントローラ及び第2、第3のガス導入部72、74を通して、第2、第3の原料ガスが成膜チャンバ50に供給される。更に、プロセスガス供給部から、マスフローコントローラ及びプロセスガス導入部76を通して、各種プロセスガスが成膜チャンバ50に供給される。尚、各種プロセスガスや第2、第3の原料ガス等を、プラズマチャンバ60内に導入することもできる。

【0029】成膜チャンバ50内のガスはガス排気部56から系外に排気される。尚、図3中、102はプラズマ流である。また、100は図1の(A)に示す構造を有する半導体基板である。熱電対(図示せず)で半導体基板100の温度をモニターし、公知の温度制御手段(図示せず)によってランプ加熱手段54への供給電力を制御し、半導体基板100の温度を一定に保つ。

【0030】以下、実施例1のバリアメタル層の形成方法を説明する。

【0031】[工程-100] 先ず、例えば公知の方法で不純物拡散領域12が形成された半導体基板から成る基体10上に、CVD法等の公知の方法で、例えばSiO<sub>2</sub>から成る絶縁層14を形成する。次いで、不純物拡散領域12の上方の絶縁層14に、フォトリソグラフィ

技術及び例えばリアクティブ・イオン・エッチング (RIE) 技術を用いて、開口部16を形成する (図1の (A) 参照)。エッチングを、例えば以下の条件で行うことができる。

使用ガス :  $\text{CHF}_3/\text{O}_2 = 50/5 \text{ sccm}$

圧力 :  $5 \text{ Pa}$

パワー :  $1 \text{ kW}$

【0032】 [工程-110] 次に、本発明のバリアメタル層の形成方法によって、全体の厚さが5nmの第1のバリアメタル層を形成する。図3に示したECRプラズマCVD装置を用いて、バリアメタル層を構成する金属元素 (Ti) を含有する第1の原料ガス ( $\text{TiCl}_4$ ) を用いて第1のバリアメタル層の下層20AをECRプラズマCVD法にて形成する。ECRプラズマCVDによる第1のバリアメタル層の下層20Aの形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

第1の原料ガス :  $\text{TiCl}_4 = 20 \text{ sccm}$

プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 26/50 \text{ sccm}$

圧力 :  $0.13 \text{ Pa}$  ( $9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )

温度 :  $\text{約} 420^\circ \text{C}$

マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$

成膜時間 :  $10 \text{ 秒}$

【0033】 [工程-120] 引き続き、金属元素 (Ti) との化合物 (TiN) を生成し得る元素 (N) を含有する第2の原料ガス (窒素ガス) 及び第1の原料ガス ( $\text{TiCl}_4$ ) を用い、且つ、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を0から所定の割合まで増加させながら、第1のバリアメタル層の上層20BをECRプラズマCVD法にて形成する。第1の原料ガス量を一定にして、第2の原料ガス量を0から1.5sccmまで徐々に増加させた。尚、変化量は一定とした。

第1の原料ガス :  $\text{TiCl}_4 = 20 \text{ sccm}$

第2の原料ガス :  $\text{N}_2 = 0 \sim 1.5 \text{ sccm}$

プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 26/50 \text{ sccm}$

圧力 :  $0.13 \text{ Pa}$  ( $9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )

温度 :  $\text{約} 420^\circ \text{C}$

マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$

成膜時間 :  $60 \text{ 秒}$

【0034】 これによって、主にTiから成る第1のバリアメタル層の上層20Bが形成される。この第1のバリアメタル層の上層20B中には窒素 (N) が僅かに含まれ得る。

【0035】 第1のバリアメタル層の下層20Aは、Tiのみから構成されているので、下地である $\text{SiO}_2$ から成る絶縁層14との密着性に優れる。また、第1のバリアメタル層全体をTiのみから構成する場合と比較して、第1のバリアメタル層を下層/上層から構成することによって、第1のバリアメタル層の成膜速度を約10

0%増加させることができた。

【0036】 [工程-130] 引き続き、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を、[工程-120]における所定の割合よりも増加させた状態で、TiNから成る第2のバリアメタル層22を第1のバリアメタル層上に化学的気相成長法にて形成する。第2のバリアメタル層22の厚さを50nmとした。ECRプラズマCVD法による第2のバリアメタル層22の形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

第1の原料ガス :  $\text{TiCl}_4 = 20 \text{ sccm}$

第2の原料ガス :  $\text{N}_2 = 8 \text{ sccm}$

プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 26/50 \text{ sccm}$

圧力 :  $0.13 \text{ Pa}$  ( $9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )

温度 :  $\text{約} 420^\circ \text{C}$

マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$

【0037】 [工程-140] その後、タングステンブランケットCVD法にて、第2のバリアメタル層22上にタングステンから成る金属配線材料層24を堆積させる (図1の (C) 参照)。ブランケットタングステンCVDの条件を、例えば、以下のとおりとすることができる。

第1ステップ (核形成段階)

$\text{WF}_6/\text{SiH}_4 = 25/10 \text{ sccm}$

圧力 :  $1.06 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

温度 :  $\text{約} 475^\circ \text{C}$

第2ステップ (高速成長段階)

$\text{WF}_6/\text{H}_2 = 60/360 \text{ sccm}$

圧力 :  $1.06 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

温度 :  $\text{約} 475^\circ \text{C}$

【0038】 次に、絶縁層14上の金属配線材料層24並びに第2及び第1のバリアメタル層22、20B、20Aを除去して、開口部内にタングステンから成る金属配線材料層24 (タングステンプラグ) を残し、ビアホール26を形成する。こうして、図2の (A) に示す半導体装置の配線構造が作製される。この半導体装置の絶縁層14上及びビアホール24上に、更に、例えばAl-1%Si等のAl系合金から成る上層配線層をスパッタ法及びエッチング法等によって形成することができる。

【0039】 あるいは又、図2の (B) に模式的な一部断面図を示すように、絶縁層14上の金属配線材料層24並びに第2及び第1のバリアメタル層22、20B、20Aを選択的に除去することによって、絶縁層14上に上層配線層28を形成する。併せて、開口部内に金属配線材料層24 (タングステンプラグ) を残し、ビアホール26を形成する。この上層配線層28は、絶縁層14の表面に形成された第1及び第2のバリアメタル層並びにタングステンから成る金属配線材料層24から構成されている。

【0040】（実施例2）実施例2は、実施例1の変形である。実施例2が実施例1と相違する点は、第2のバリアメタル層22がTiONから構成されている点にある。その他の点は実施例1と同等である。以下、実施例2のバリアメタル層の形成方法を説明する。

【0041】【工程-200】先ず、例えば公知の方法で不純物拡散領域が形成された半導体基板から成る基体上に、CVD法等の公知の方法で、例えばSiO<sub>2</sub>から成る絶縁層を形成し、次いで、不純物拡散領域の上方の絶縁層に、フォトリソグラフィ技術、及び例えばリアクティブ・イオン・エッチング（RIE）技術を用いて開口部を形成する。この工程は、実施例1の【工程-100】と同様とすることができる。

【0042】【工程-210】次に、実施例1の【工程-110】及び【工程-120】と同様の方法で、Tiから成る下層及び主にTiから成る上層から構成された厚さ5nmの第1のバリアメタル層を形成する。

【0043】【工程-220】引き続き、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を、【工程-210】における所定の割合よりも増加させた状態で、TiONから成る第2のバリアメタル層22を第1のバリアメタル層上に化学的気相成長法にて形成する。第2のバリアメタル層22の厚さを50nmとした。ECRプラズマCVDによる第2のバリアメタル層22の形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

第1の原料ガス : TiCl<sub>4</sub>=20sccm  
 第2の原料ガス : N<sub>2</sub>=8sccm  
 その他の原料ガス : O<sub>2</sub>=5sccm  
 プロセスガス : H<sub>2</sub>=26sccm  
 圧力 : 0.13Pa (9.6×10<sup>-4</sup>Torr)  
 温度 : 約420°C  
 マイクロ波出力 : 2.8kW

【0044】【工程-230】次いで、タングステンランケットCVD法にて、第2のバリアメタル層上にタングステンから成る金属配線材料層を堆積させる。その後、絶縁層上の金属配線材料層並びに第2及び第1のバリアメタル層を除去して、開口部内にタングステンから成る金属配線材料層（タングステンプラグ）を残し、ビアホールを形成する。あるいは又、絶縁層上の金属配線材料層並びに第2及び第1のバリアメタル層を選択的に除去することによって、絶縁層上に上層配線層を形成し、併せて、開口部内に金属配線材料層（タングステンプラグ）を残し、ビアホールを形成する。これらの工程は実施例1の【工程-140】と同様とすることができる。

【0045】第2のバリアメタル層をTiONから構成する代わりに、TiBN、TiCNあるいはTiCNOから構成することができる。この場合、実施例2の【工程-220】におけるECRプラズマCVDの条件を以

下に例示する条件に置き換えればよい。

（TiBNの成膜）

第1の原料ガス : TiCl<sub>4</sub>=20sccm  
 第2の原料ガス : N<sub>2</sub>=8sccm  
 第3の原料ガス : BCl<sub>3</sub>=10sccm  
 プロセスガス : H<sub>2</sub>=26sccm  
 圧力 : 0.13Pa (9.6×10<sup>-4</sup>Torr)  
 温度 : 約420°C  
 マイクロ波出力 : 2.8kW

（TiCNの成膜）

第1の原料ガス : TiCl<sub>4</sub>=20sccm  
 第2の原料ガス : N<sub>2</sub>=8sccm  
 第3の原料ガス : CH<sub>4</sub>=10sccm  
 プロセスガス : H<sub>2</sub>=26sccm  
 圧力 : 0.13Pa (9.6×10<sup>-4</sup>Torr)  
 温度 : 約420°C  
 マイクロ波出力 : 2.8kW

（TiCNOの成膜）

第1の原料ガス : TiCl<sub>4</sub>=20sccm  
 第2の原料ガス : N<sub>2</sub>=8sccm  
 第3の原料ガス : CH<sub>4</sub>=10sccm  
 その他の原料ガス : O<sub>2</sub>=5sccm  
 プロセスガス : H<sub>2</sub>=26sccm  
 圧力 : 0.13Pa (9.6×10<sup>-4</sup>Torr)  
 温度 : 約420°C  
 マイクロ波出力 : 2.8kW

【0046】（実施例3）実施例1及び実施例2においては、バリアメタル層を構成する金属としてチタン（Ti）を用いた。実施例3においては、バリアメタル層を構成する金属材料としてハフニウム（Hf）を用いる。実施例3においても、金属配線材料層はタングステンランケットCVD法にて形成する。以下、実施例3のバリアメタル層の形成方法を説明する。

【0047】【工程-300】先ず、例えば公知の方法で不純物拡散領域が形成された半導体基板から成る基体上に、CVD法等の公知の方法で、例えばSiO<sub>2</sub>から成る絶縁層を形成し、次いで、不純物拡散領域の上方の絶縁層に、フォトリソグラフィ技術、及び例えばリアクティブ・イオン・エッチング（RIE）技術を用いて開口部を形成する。この工程は、実施例1の【工程-100】と同様とすることができる。

【0048】【工程-310】次に、本発明のバリアメタル層の形成方法によって、全体の厚さが5nmの第1のバリアメタル層を形成する。図3に示したECRプラズマCVD装置を用いて、バリアメタル層を構成する金属元素（Hf）を含有する第1の原料ガス（HfOCl<sub>3</sub>）を用いて第1のバリアメタル層の下層をECRプラ



ズマCVD法にて形成する。ECRプラズマCVDによる第1のバリアメタル層の下層の形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

第1の原料ガス :  $\text{HfOCl}_2 = 10 \text{ sccm}$   
 プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 50/40 \text{ sccm}$   
 圧力 :  $0.13 \text{ Pa} (9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr})$   
 温度 : 約  $400^\circ \text{C}$   
 マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$   
 成膜時間 :  $10 \text{ 秒}$

【0049】尚、第1の原料ガスとして、 $\text{HfOCl}_2$ の代わりに、 $\text{Hf}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ を用いることもできる。 $\text{HfOCl}_2$ 及び $\text{Hf}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ は液体原料である。それ故、 $\text{HfOCl}_2$ を水、 $\text{Hf}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ をアルコール等の溶媒に溶かした後、 $\text{He}$ ガス等でバブリングして原料ガスとして使用する。

【0050】【工程-320】引き続き、金属元素( $\text{Hf}$ )との化合物( $\text{HfB}_x$ )を生成し得る元素( $\text{B}$ )を含有する第2の原料ガス( $\text{BCl}_3$ ガス)及び第1の原料ガス( $\text{HfOCl}_2$ )を用い、且つ、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を0から所定の割合まで増加させながら、第1のバリアメタル層の上層をECRプラズマCVD法にて形成する。第1の原料ガス量を一定にして、第2の原料ガス量を0から $1.5 \text{ sccm}$ まで徐々に増加させた。尚、変化量は一定とした。

第1の原料ガス :  $\text{HfOCl}_2 = 10 \text{ sccm}$   
 第2の原料ガス :  $\text{BCl}_3 = 0 \sim 1.5 \text{ sccm}$   
 プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 30/50 \text{ sccm}$   
 圧力 :  $0.13 \text{ Pa} (9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr})$   
 温度 : 約  $650^\circ \text{C}$   
 マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$   
 成膜時間 :  $60 \text{ 秒}$

尚、第2の原料ガスとして、 $\text{BCl}_3$ の代わりに、 $\text{BBr}_3$ あるいは $\text{B}_2\text{H}_6$ を用いることもできる。

【0051】これによって、主に $\text{Hf}$ から成る第1のバリアメタル層の上層が形成される。この第1のバリアメタル層の上層中には窒素( $\text{N}$ )が僅かに含まれ得る。

【0052】第1のバリアメタル層の下層は、 $\text{Hf}$ のみから構成されているので、下地である $\text{SiO}_2$ から成る絶縁層との密着性に優れる。また、第1のバリアメタル層全体を $\text{Hf}$ のみから構成する場合と比較して、第1のバリアメタル層を下層/上層から構成することによって、第1のバリアメタル層の成膜速度を約 $100\%$ 増加させることができた。

【0053】【工程-330】引き続き、第2の原料ガス量/第1の原料ガス量の割合を、【工程-320】における所定の割合よりも増加させた状態で、 $\text{HfB}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) から成る第2のバリアメタル層を第1のバリアメタル層上に化学的気相成長法にて形成する。

第2のバリアメタル層の厚さを $50 \text{ nm}$ とした。ECRプラズマCVDによる第2のバリアメタル層の形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

第1の原料ガス :  $\text{HfOCl}_2 = 10 \text{ sccm}$   
 第2の原料ガス :  $\text{BCl}_3 = 30 \text{ sccm}$   
 プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 30/50 \text{ sccm}$   
 圧力 :  $0.13 \text{ Pa} (9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr})$   
 温度 : 約  $650^\circ \text{C}$

10 マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$

【0054】【工程-340】次いで、タングステンブランケットCVD法にて、第2のバリアメタル層上にタングステンから成る金属配線材料層を堆積させる。その後、絶縁層上の金属配線材料層並びに第2及び第1のバリアメタル層を除去して、開口部内にタングステンから成る金属配線材料層(タングステンプラグ)を残し、ビアホールを形成する。あるいは又、絶縁層上の金属配線材料層並びに第2及び第1のバリアメタル層を選択的に除去することによって、絶縁層上に上層配線層を形成し、併せて、開口部内に金属配線材料層(タングステンプラグ)を残し、ビアホールを形成する。これらの工程は実施例1の【工程-140】と同様とすることができる。

【0055】バリアメタル層を構成する金属として $\text{Hf}$ の代わりにジルコニウム( $\text{Zr}$ )を用いることができる。この場合、実施例3の【工程-310】、【工程-320】及び【工程-330】におけるECRプラズマCVDの条件を以下に例示する条件に置き換えればよい。

30 (第1のバリアメタル層の下層の形成)

第1の原料ガス :  $\text{ZrCl}_4 = 10 \text{ sccm}$   
 プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 50/40 \text{ sccm}$   
 圧力 :  $0.13 \text{ Pa} (9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr})$

温度 : 約  $400^\circ \text{C}$

マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$

成膜時間 :  $10 \text{ 秒}$

(第1のバリアメタル層の上層の形成)

第1の原料ガス :  $\text{ZrCl}_4 = 10 \text{ sccm}$

40 第2の原料ガス :  $\text{BCl}_3 = 0 \sim 1.5 \text{ sccm}$

プロセスガス :  $\text{H}_2/\text{Ar} = 30/50 \text{ sccm}$

圧力 :  $0.13 \text{ Pa} (9.6 \times 10^{-4} \text{ Torr})$

温度 : 約  $650^\circ \text{C}$

マイクロ波出力 :  $2.8 \text{ kW}$

成膜時間 :  $60 \text{ 秒}$

(第2のバリアメタル層( $\text{ZrB}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ))の形成)

第1の原料ガス :  $\text{ZrCl}_4 = 10 \text{ sccm}$

50 第2の原料ガス :  $\text{BCl}_3 = 30 \text{ sccm}$

13

プロセスガス :  $H_2/Ar = 30/50$  sccm  
 圧力 :  $0.13$  Pa ( $9.6 \times 10^{-4}$  Torr)  
 温度 : 約  $650^\circ C$   
 マイクロ波出力 :  $2.8$  kW

【0056】第1の原料ガスとして、 $ZrCl_4$ の代わりに、 $ZrCl_3$ を用いることもできる。 $ZrCl_4$ 及び $ZrCl_3$ は液体原料である。それ故、これらを水に溶かした後、 $He$ ガス等でバブリングして原料ガスとして使用する。また、第2の原料ガスとして、 $BCl_3$ の代わりに、 $BBr_3$ あるいは $B_2H_6$ を用いることもできる。第1のバリアメタル層の上層の形成においては、第1の原料ガス量を一定にして、第2の原料ガス量を0から $1.5$  sccmまで徐々に増加させる。

【0057】以上、実施例に基づき、本発明のバリアメタル層の形成方法を説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。タングステンを使用したブランケットCVD法の代わりに、 $Mo$ 、 $Ti$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Al$ 、 $Cu$ 等、あるいは、 $W$ 、 $Mo$ 、 $Ti$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 等の各種シリサイドを使用したブランケットCVD法に本発明を適用することができる。また、アルミニウムを使用して、メタルプラグを選択CVD法で形成することもできる。

【0058】各実施例においては、1つのECRプラズマCVD装置を用いて第1及び第2のバリアメタル層を形成したが、代わりに、ゲートバルブを介して接続された第1の成膜チャンバ及び第2の成膜チャンバを備えたECRプラズマCVD装置を用いることもできる。この場合、例えば、第1の成膜チャンバにて第1のバリアメタル層を形成し、次いで、真空を破らずに半導体基板を第2の成膜チャンバに搬入し、第2の成膜チャンバにて第2のバリアメタル層を形成することができる。

【0059】更には、ブランケットCVD法の代わりに、純 $Al$ 、あるいは、 $Al-1\%Si$ 、 $Al-Si-Cu$ 、 $Al-Cu$ 、 $Al-Ge$ 等のアルミニウム合金を使用した、所謂、高温アルミニウムスパッタ法やアルミニウムリフロー法にてメタルプラグを形成することも可能である。これらのスパッタ法においては、半導体基板が高温に加熱されているため、開口部内に堆積したアルミニウム又はアルミニウム合金から成る金属配線材料も約 $400^\circ C$ 以上融点以下まで加熱される。その結果、軟化した金属配線材料が流動状態となり開口部内を流れることが可能となる。

【0060】第1及び第2のバリアメタル層を形成した後、真空を破らずに連続して他のチャンバで $Al-1\%Si$ から成るアルミニウム合金を、例えば、以下の条件の高温アルミニウムスパッタ法に従って成膜することができる。

成膜パワー DC  $10$  kW  
 スパッタ圧力  $0.4$  Pa

14

基体加熱温度  $500^\circ C$   
 プロセスガス  $Ar:100$  sccm  
 成膜速度  $0.3 \sim 0.9 \mu m/分$

【0061】あるいは又、第1及び第2のバリアメタル層を形成した後、真空を破らずに連続して他のチャンバで $Al-1\%Si$ から成るアルミニウム合金を、例えば、以下の条件のアルミニウムリフロー法に従って成膜することができる。

(アルミニウムのスパッタ条件)

10 プロセスガス :  $Ar=100$  sccm  
 DCパワー :  $20$  kW  
 スパッタ圧力 :  $0.4$  Pa  
 基体加熱温度 :  $150^\circ C$   
 成膜速度 :  $1200$  nm/分

(アルミニウムのリフロー条件)

加熱方式 : 基板裏面ガス加熱  
 加熱温度 :  $500^\circ C$   
 加熱時間 :  $2$  分  
 プロセスガス :  $Ar=100$  sccm  
 20 プロセスガス圧力 :  $1.1 \times 10^3$  Pa

ここで、基板裏面ガス加熱方式とは、基板裏面に配置したヒーターブロックを所定の温度(加熱温度)に加熱し、ヒーターブロックと基板裏面の間にプロセスガスを導入することによって基板を加熱する方式である。加熱方式としては、この方式以外にもランプ加熱方式等を用いることができる。

【0062】絶縁層は、 $SiO_2$ だけでなく、PSG、BSG、BPSG、AsSG、PbSG、SbSG、シリコン窒化膜、 $SiON$ 、SOG、 $SiON$ 等から構成することができ、従来のCVD法で形成することができる。

【0063】また、不純物拡散領域にコンタクトホールを形成する実施例に基づいて本発明を説明したが、本発明のバリアメタル層の形成方法は、金属配線材料によって形成された下層配線層と上層配線層を電気的に接続するための所謂ビヤホール(ビアホール)の形成にも適用することができる。

【0064】本発明の第1のバリアメタル層を形成する下地がシリコンの場合、第1のバリアメタル層の下層の形成条件によっては、第1のバリアメタル層の下層は下地のシリコンと反応してシリサイド層になる場合がある。

【0065】

【発明の効果】本発明においては、カバレッジに優れ、従来よりも速い成長速度で形成することができ、しかも絶縁層との密着性に優れ、コンタクト抵抗の低いバリアメタル層を得ることができる。従って、次世代の超LSIを信頼性の高いプロセスで生産性良く製造することができる。

50 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のバリアメタル層の形成方法を説明するための、半導体素子の模式的な一部断面図である。

【図 2】本発明のバリアメタル層の形成方法によって得られた半導体素子の模式的な一部断面図である。

【図 3】本発明の実施に適した ECR プラズマ CVD 装置の概要を表わす図である。

【図 4】ブランケット CVD 法を説明するための、半導体素子の模式的な一部断面図である。

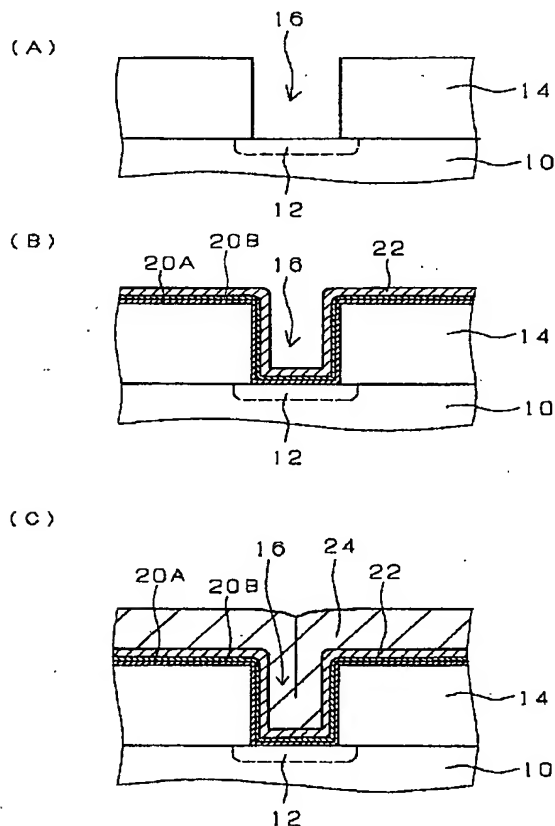
【図 5】高温アルミニウムスパッタ法を説明するための、半導体素子の模式的な一部断面図である。

【符号の説明】

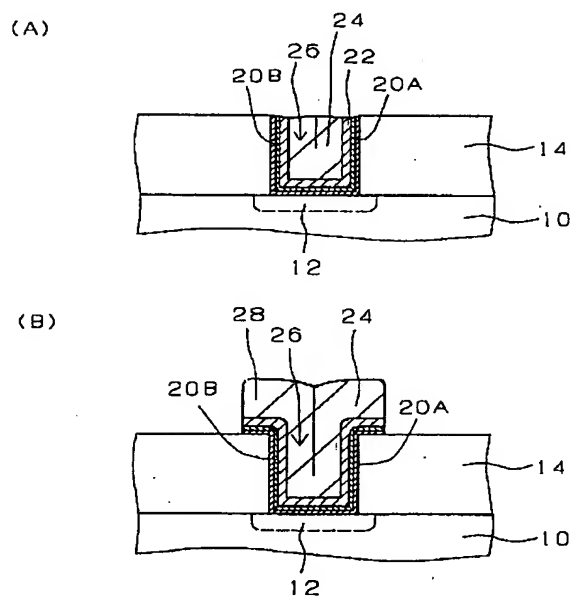
- 10 基体
- 12 不純物拡散領域
- 14 絶縁層
- 16 開口部
- 20A 第 1 のバリアメタル層の下層
- 20B 第 1 のバリアメタル層の上層
- 22 第 2 のバリアメタル層

- 24 金属配線材料層
- 26 メタルプラグ
- 28 上層配線層
- 50 成膜チャンバ
- 52 サセプタ
- 54 ランプ加熱手段
- 56 ガス排気部
- 60 プラズマチャンバ
- 62 マイクロ波導入窓
- 66 レクタングュラーウエイブガイド
- 64 磁気コイル
- 68 RF 電源
- 70 第 1 のガス導入部
- 72, 74 第 2、第 3 のガス導入部
- 76 プロセスガス導入部
- 80 ガス導入口
- 100 半導体基板
- 102 プラズマ流

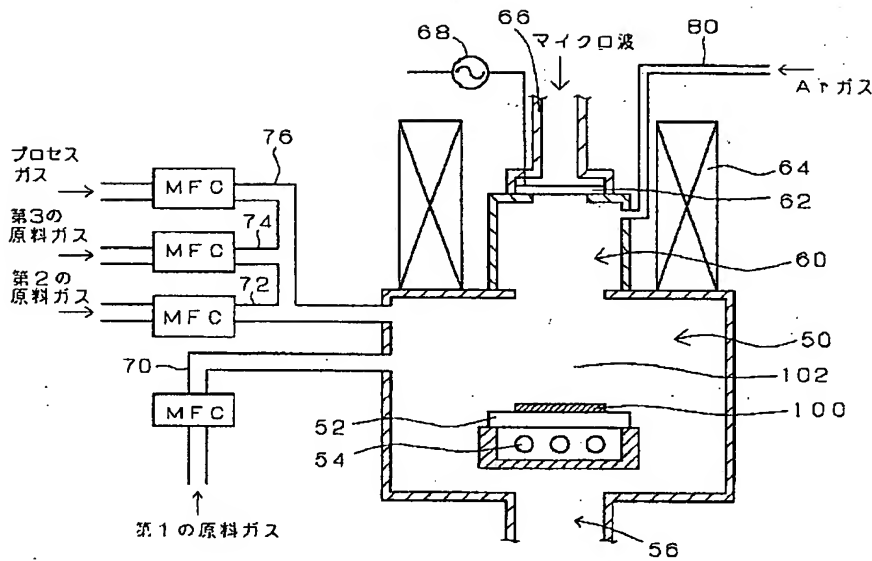
【図 1】



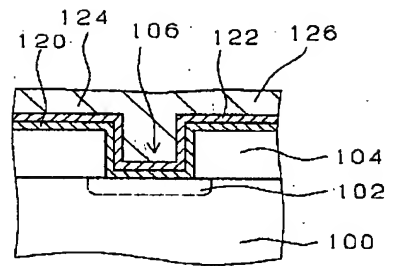
【図 2】



【図 3】

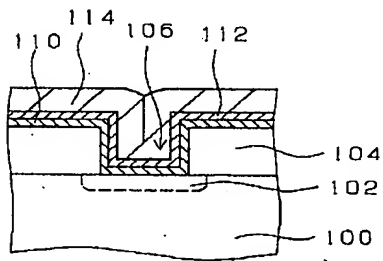


【図 5】

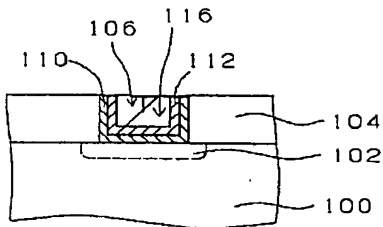


【図 4】

(A)



(B)



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/3065

21/3205

21/768

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/88

21/90

R

C